

الفصل IV : توازنات

الأكسدة و الارجاع

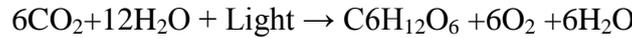
الأستاذة : العيد نسيمة

مقدمة : تم استخدام مصطلح "الأكسدة" لأول مرة من طرف لفوازييه. كان محصورا في التفاعلات التي يتم خلالها تثبيت الأكسجين على مواد نقية بسيطة أو مركبة. نحن يمكن أن نلاحظ ، على سبيل المثال ، أن قطعة حديد عارية تركت في الهواء تصدأ في النهاية. ثم تم استخدام مصطلح "ارجاع" لتعيين التفاعلات التي يتم خلالها إزالة الأكسجين من الأجسام المركبة النقية.

في القرن العشرين ، بعد اكتشاف الإلكترون بواسطة طومسون و مقدمة نموذج بوهر الذري. أعيد فحص التفاعلات الكيميائية مع مراعاة النماذج الجديدة. قادت أوجه التشابه الملحوظة الكيميائيين إلى المفهوم الحالي للأكسدة- ارجاع الذي يعبر عن انتقال الإلكترونات. حاليا، هذا النوع من التفاعلات الكيميائية تسمى تفاعلات الأكسدة و الارجاع حيث تحدث الأكسدة في نفس الوقت مع الارجاع. المصطلحان مرتبطان.

تظهر تفاعلات الأكسدة و الإرجاع حولنا في عدة عمليات من بينها:

- **البناء الضوئي في النبات:** إن عملية البناء الضوئي في النبات بوجود ثاني أكسيد الكربون، والماء، والضوء، تنتج الأكسجين والجلوكوز اللذان يتم استخدامهما في عملية الأيض. وهذه المعادلة توضح هذا التفاعل وما يحدث فيه من تحرر لذرات الهيدروجين وتكون غاز الأكسجين، وما يتبعه من نقص ذرات الكربون



- **التنفس:** تفاعلات الأكسدة و الارجاع تظهر هذه بشكل واضح من خلال عملية التنفس، حيث يتم تكسير الروابط في الجلوكوز عند تفاعله مع الأكسجين لإنتاج الأدينوسين ثلاثي الفوسفات ATP ومن المعروف أن هذا المركب يقوم بتخزين الطاقة ليستخدمها في عمليات الأيض، وينتج أيضاً من تفاعل الجلوكوز مع الأكسجين تكون الماء وثاني أكسيد الكربون. وهذا ما توضحه هذه المعادلة الكيميائية.

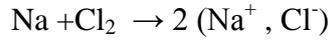
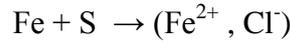
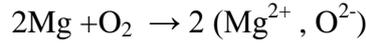


- **الاحتراق:** عملية الاحتراق تعد واحدة من أشهر تفاعلات الأكسدة، حيث يتم فيها احتراق الهيدروكربون و حرق المواد العضوية. وبهذا نكون قد ذكرنا تعريف تفاعلات الأكسدة و الارجاع كما قمنا بعرض أمثلة توضيحية حية تحدث حولنا يومياً.

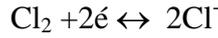
1- التوازن أكسدة - ارجاع

1-1- تعريف

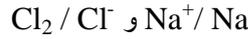
هي تفاعلات يحدث فيها انتقال للإلكترونات. مثال :



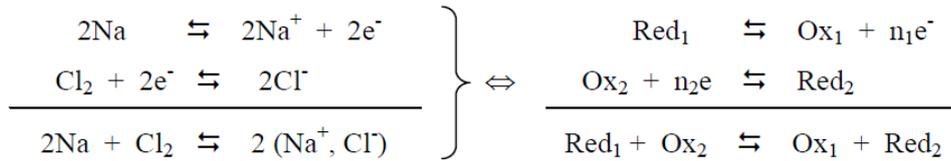
يمكن تقسيم هذه التفاعلات إلى مجموعة من أنصاف المعادلات ، مثل:



- يتضح من هذه التفاعلات النصفية أن ذرة الصوديوم تفقد إلكترونها فقط إذا كانت ذرة الكلور موجودة لالتقاطها. نقول أن الكلور أكثر أكسدة (يُشار إليه بـ **المؤكسد**) من أيون الصوديوم و أن الصوديوم أكثر ارجاعا (يُشار إليه بـ **المرجع**) من أيون الكلور.
- نستنتج أن المؤكسد دائماً ما يكون مترافقاً مع مرجع، ويكون العنصران ثنائية مؤكسد -مرجع, يرمز لها بـ **Ox/Red**. حسب الاصطلاح ، نكتب دائماً المؤكسد إلى يسار الخط المائل والمرجع على اليمين. الزوجان المعنيان أعلاه هما:



- يشمل التفاعل كلاً من تفاعل نصف الأكسدة (فقدان الإلكترونات) وتفاعل الارجاع (كسب الإلكترون) لذلك يسمى **تفاعل الأكسدة والارجاع** ومعادلته تم الحصول عليها عن طريق جمع نصفي معادلات التفاعل بحيث يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة و المكتسبة.



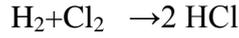
لذلك يمكننا تمثيل تفاعل الأكسدة والارجاع من خلال مجموعة من التفاعلات النصفية من الشكل:

ارجاع: Réduction



أكسدة: Oxydation

- تمثيل تفاعل الأكسدة والارجاع ، كما هو موضح أعلاه يتوافق مع حالة محددة يوجد فيها انتقال فعلي للإلكترونات بشكل أساسي أثناء تكون المركبات الأيونية. غير أنه ، في العديد من التفاعلات، لا يكون انتقال الإلكترونات إجمالياً: حيث تتكون رابطة تساهمية مستقطبة ما بين مركبين كيميائيين. مثال :



يعتمد استقطاب الروابط التساهمية ، وبالتالي التحويل الإلكتروني الجزئي ، على الاختلاف بين كهروسالبية الذرات وبالتالي ، تجدر الإشارة إلى أنه يمكن تحديد تفاعل الأكسدة والارجاع حسب النقل الكلي أو الجزئي للإلكترونات ويؤدي إلى نمطين من التمثيل:

-بالمعادلات النصفية (التبادل الإلكتروني كما شاهدنا أعلاه)

-عن طريق رقم الأكسدة (المعرف أدناه)

1-2- رقم الأكسدة

رقم الأكسدة "n.o" (أو حالة الأكسدة أو درجة الأكسدة) للذرة هي الشحنة الكهربائية الكاملة ، موجبة أو سالبة أو معدومة ، التي تحملها هذه الذرة أو تميل إلى أن تحملها داخل الجزيء. يكتب اصطلاحاً بالأرقام الرومانية.

لكل ذرة ، "n.o" هو مجموع الشحنات الكهربائية التي تكتسبها الذرة من كل الروابط التي تشارك فيها ، تُنسب الشحنة السالبة إلى الذرات الأكثر كهروسالبية وتنسب الشحنة الموجبة للذرات الكهروجابية. القواعد العملية المستخدمة لحساب "n.o" الذرات هي:

- **n.o** الذرة المكونة لجسم بسيط يساوي دائماً صفرًا ($n.o(\text{H}_2) = 0$ ؛ $n.o(\text{Na}) = 0$)

- **n.o** الأيون يساوي شحنته ($n.o(\text{Fe}^{2+}) = +2$ ؛ $n.o(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = -2$)

- **n.o** للهيدروجين $\text{H} = +1$ ، باستثناء الهيدرات (LiH ؛ NaH ؛ KH ؛ ...)

- **n.o** الأكسجين $\text{O} = -2$ ، باستثناء البيروكسيدات (H_2O_2 ؛ K_2O_2 ؛ Na_2O_2 ؛ ...)

- المجموع الجبري لـ **n.o** للذرات المكونة لجزيء يساوي الشحنة الاجمالية لهذا الأخير.

مثال:

$$1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \leftrightarrow x = +7 \quad \text{في } \text{HClO}_4 \quad \text{no}(\text{Cl})$$

$$x + 4 \cdot (-2) = -1 \leftrightarrow x = +7 \quad \text{في } \text{MnO}_4^- \quad \text{no}(\text{Mn})$$

$$2x + 7 \cdot (-2) = -2 \leftrightarrow x = +6 \quad \text{في } \text{CrO}_7^{2-} \quad \text{no}(\text{Cr})$$

ملاحظة: تسمح أرقام الأكسدة بتحديد تفاعلات الأكسدة والارجاع ؛ حيث أن هذه الأخيرة يصاحبها تغير حتمي في عدد الأكسدة لعنصرين ، بحيث:

- العنصر المؤكسد هو عنصر ينخفض رقم أكسدته no

- العنصر المرجع هو عنصر يزداد رقم أكسدته no

- أكسدة عنصر ما تترافق مع الزيادة في رقم الأكسدة n.o.
- أرجاع عنصر ما تترافق مع النقصان في رقم الأكسدة n.o.

3-1 تحديد نوع تفاعل كيميائي بواسطة رقم الأكسدة

لدينا التفاعلين التاليين:



نلاحظ أن $\text{Cl} = -I$ و $\text{n.o}(\text{Cl}) = -I$ ويبقى $-I$ و $(\text{Na} = +I)$ ويبقى $+I$. لذلك لا يوجد اختلاف في n.o ، وبالتالي فإن التفاعل الكيميائي ليس تفاعل أكسدة بل بالأحرى تفاعل حمض قاعدة.



في هذا المثال لدينا تغير في * n.o C : ينتقل من $+IV$ إلى 0 (يتناقص)

* n.o Mg : ينتقل من 0 إلى $+II$ (يزداد)

لذا فإن هذا التفاعل الكيميائي هو تفاعل أكسدة وأرجاع.

4-1 موازنة تفاعل الأكسدة والارجاع

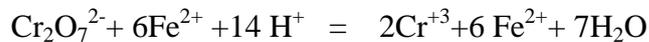
رقم الأكسدة مهم جدًا لتحديد خالٍ من الأخطاء لصيغ المؤكسد و المرجع لزوجين أكسدة وأرجاع.

القواعد التي يجب اتباعها لموازنة تفاعل الأكسدة والارجاع هي:

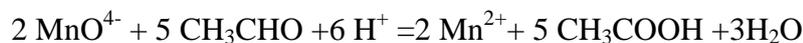
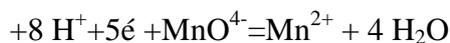
- تحديد صيغة المؤكسد والمرجع باستخدام n.o (في حالة عدم توفر الثنائيات Ox / Red)
- كتابة المعادلات النصفية للأكسدة والارجاع (تفاعلات التبادل الإلكتروني) وتحديد الثنائيات Ox / Red
- المساواة بين عدد الإلكترونات المتبادلة (موازنة نصف التفاعلات)
- كتابة موازنة المعادلة الاجمالية (جمع المعادلات النصفية)
- احترام قانون انحفاظ الشحنة (E.N): استخدم H^+ في وسط حمضي و OH^- في وسط أساسي
- احترام قانون انحفاظ الكتلة (C.M): موازنة H و O بإضافة H_2O

مثال 1: اكتب المعادلات النصفية للثنائيات التالية و كذا المعادلة الاجمالية:

• (Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺) و (Fe³⁺/Fe²⁺)

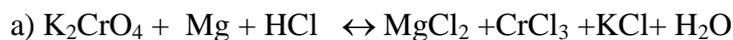


• (CH₃COOH/CH₃CHO) و (MnO₄⁻/Mn²⁺)



مثال 2:

لدينا التفاعل التالي :

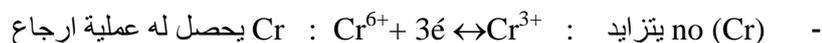
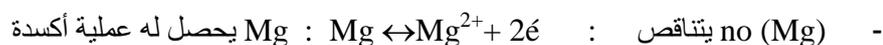


1- تحديد العناصر و الثنائيات التي يتغير رقم أكسدها.

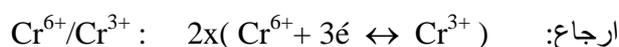
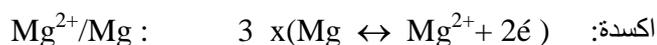
لدينا المعادلة الاجمالية غير الموازنة التالية:



2- كتابة المعادلات النصفية للأكسدة والارجاع وتحديد الأزواج Ox / Red



3 - المساواة بين عدد الإلكترونات المتبادلة :



3- مقارنة بين تفاعلات الأكسدة والارجاع والتفاعلات الحمضية القاعدية: تفاعلات الأكسدة -الإرجاع تتشابه مع تفاعلات حمض- قاعدة. يتضمن كلا التفاعلين نقل (من المتبرع إلى المتلقي) لوحد أو عدة جسيمات مشحونة ، وهي إلكترونات في حالة الأكسدة و الارجاع والبروتونات في تفاعلات الحمض قاعدة (إذا أخذنا في الاعتبار تعريف برونستيد).

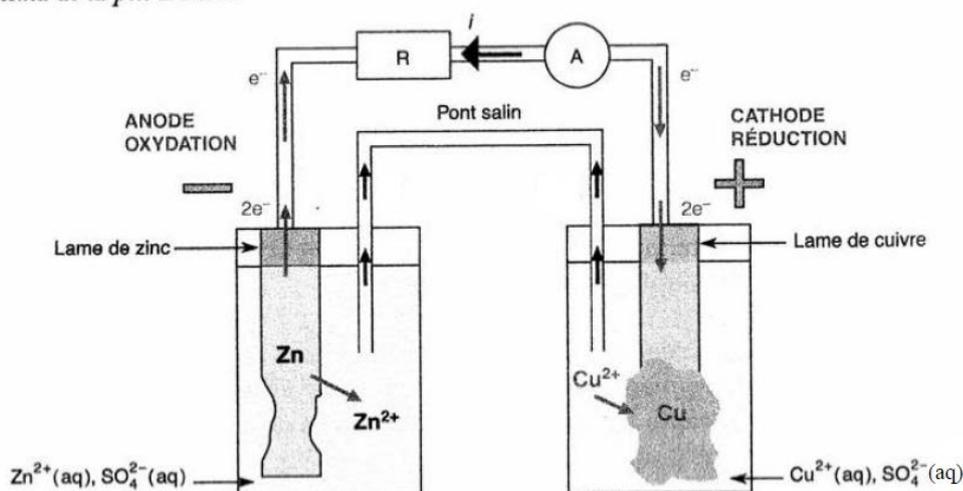
4- مفهوم كمون الأكسدة و الارجاع Potentiel Redox

1-4 تعريف : هي كمية تجريبية يشار إليها بـ " E " و وحدتها الفولت (V). يستعمل هذا المقياس مع ثنائيات الأكسدة والارجاع للنتبؤ بمدى قابلية الأنواع الكيميائية على التفاعل مع بعضها البعض. حسب الاصطلاح ، الكمون المعياري (أو النظامي) " E⁰ " يقاس بالنسبة ل بقطب الهيدروجين العادي-(NHE) Electrode Normale à hydrogène- ، أي المتعلق بالثنائية الماء / الهيدروجين (H⁺/ H₂) ذات الكمون المنعدم : $E(H^+/ H_2) = 0$.

2-4 قياس كمون الأكسدة والارجاع : يتم قياس كمون الأكسدة والارجاع بشكل تجريبي باستخدام بطاريتين نصفيتين- deux demi-piles , حيث تتكون كل نصف بطارية من مذاب وقطب كهربائي ، تتصل العناصر المذابة ببعضها البعض عن طريق جسر ملحي يسمح لها بتبادل الأيونات ، وترتبط الأقطاب الكهربائية ببعضها بواسطة دائرة كهربائية يوضع عليها الفولتمتر voltmètre (جهاز قياس الكمون). بمجرد التوصيل بين البطاريتين النصفيتين، تتكون بطارية كهربائية ذات تيارًا مستمر تغذيها تفاعلات كيميائية تحدث تلقائيًا عند الأقطاب الكهربائية بمجرد تكون البطارية. يشير اتجاه التيار إلى الثنائية ذات الكمون الأعلى وقياس القوة الدافعة الكهربائية (معبّرًا عنه بالفولت) يتوافق مع كمون الأكسدة و الارجاع.

مثال على بطارية دانييل- la pile Daniell : تسمى هذه البطارية ببطارية الكثافة لدانييل ، وهي واحدة من أول الخلايا التي استخدمت عمليًا على نطاق واسع. حيث تستخدم لتحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية. كما هو موضح في الرسم البياني أدناه ، يربط جسر الملح محلول كبريتات النحاس (CuSO₄) -التي يغمر فيها صفيحة نحاسية- مع محلول من كبريتات الزنك (ZnSO₄) الذي يغمر فيه لوحة من الزنك.

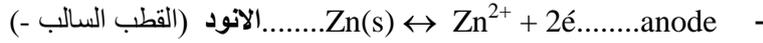
Schéma de la pile Daniell



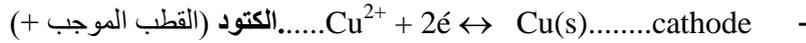
-بطارية دانيال-

عند ربط الصفيحتين بخيط كهربائي. نلاحظ مرور تيار كهربائي من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك. من جهة أخرى. نلاحظ أن صفيحة الزنك تآكل بينما صفيحة النحاس تكتسي بترسبات ذات لون أحمر تدل على تشكل معدن النحاس. هذه الظاهرة تفسر بأن الإلكترونات المحررة على مستوى صفيحة الزنك تعبر و تصل إلى صفيحة النحاس حيث تستهلك على سطح بين المعدن و المحلول و تحرر عند ذلك ايونات النحاس (Cu^{2+}). و بالتالي:

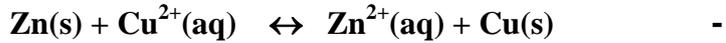
- تحدث عملية أكسدة على مستوى صفيحة الزنك :



- تحدث عملية إرجاع على مستوى صفيحة النحاس:



- التفاعل الاجمالي:



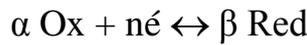
مرور التيار الكهربائي في المحاليل يتم بواسطة حركة الايونات. كمون البطارية يتعلق بالفرق بين كمون كل من الطرفين. الطرف على اليمين (كاتود) ناقص الطرف على اليسار (انود). يذكر ان الكمون هو قيمة موجبة دوما و $E_{NH}=0$.

$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode}$$

حيث : $E_{cathode} > E_{anode}$

بينما الكمون عند كل طرف (فهو يعطى بمعادلة نرست - l'équation de Nernst)

من أجل المعادلة النصفية للاكسدة و الارجاع :



نكتب معادلة نرست كالاتي :

$$E_{Ox / Red} = E_{Ox / Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^{\alpha}}{[Red]^{\beta}}$$

حيث نعتبر المتفاعلات و النواتج الخاصة بالمعادلات النصفية (عند الاتزان) في كل طرف. في حالة اعتبار المؤكسد كمتفاعل . α و β هي المعاملات الستوكيومترية.

n : عدد مولات الإلكترونات

E_0 : الكمون النظامي (1 mol.L^{-1} ; 1 atm)

R : ثابت الغازات المثالية $R = 8,31 \text{ J.K.mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm. K.L}^{-1} . \text{mol}^{-1}$

F : ثابت فرداي = 96500 C

T : درجة الحرارة بالكالفن

هذه المعادلة تستعمل غالبا عند 250 . عند هذه الدرجة نحصل على $0,06 \log = 0,059 \log = RT/F \ln$

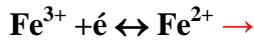
تصبح معادلة نرست:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]^{\alpha}}{[\text{Red}]^{\beta}}$$

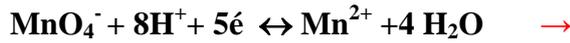
مثال:



$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 + \frac{0.06}{1} \ln \frac{[\text{Na}^+]}{1}$$



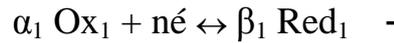
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{5} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

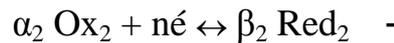
في الحالة العامة:

- عند القطب الموجب cathode :



$$E_{\text{cathode}} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^{\alpha_1}}{[\text{Red}_1]^{\beta_1}}$$

- عند القطب السالب anode :



$$E_{\text{anode}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^{\alpha_2}}{[\text{Red}_2]^{\beta_2}}$$

- يكون كمون البطارية اذن:

$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode}$$

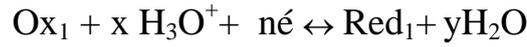
$$E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode} = \left[E_{Ox_1/Red_1}^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[Ox_1]^{\alpha_1}}{[Red_1]^{\beta_1}} \right] - \left[E_{Ox_2/red_2}^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[Ox_2]^{\alpha_2}}{[Red_2]^{\beta_2}} \right]$$

$$E_{pile} = E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/red_2}^0 + \left[\frac{0.06}{n} \ln \frac{[Red_2]^{\beta_2} [Ox_1]^{\alpha_1}}{[Red_1]^{\beta_1} [Ox_2]^{\alpha_2}} \right]$$

3-4- تأثير ال pH على كمون الأكسدة ارجاع :

يمكن لبعض المؤكسدات والمرجعات المرافقة لها تبادل البروتونات في نفس الوقت الذي يتبادلون فيه الإلكترونات. في هذه الحالة ، يتدخل الأس الهيدروجيني pH للمحلول للتعبير عن كمون الأكسدة والارجاع في القطب.

لتكن المعادلة الإجمالية التالية :



و تكتب معادلة Nerst كالتالي :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[Ox_1][H^+]^x}{[Red_1]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log [H^+]^x + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

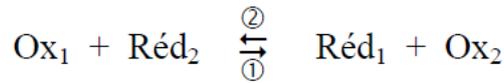
$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} x pH + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E'_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[red_1]}$$

القيمة $E'^0 = E^0 + 0.06 x / n$ و تسمى بالكمون القياسي الظاهري ؛ و هو يعبر عن تغير E مع pH .

4-4- توقع اتجاه التطور التلقائي لنظام الأكسدة والارجاع

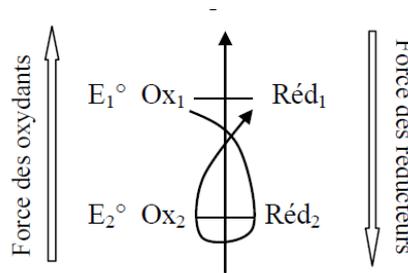
من أجل التنبؤ باتجاه التطور التلقائي لتفاعل الأكسدة والارجاع ، فمن الضروري مقارنة كموني الشائيتين أكسدة وارجاع. حيث نقوم بترتيبها ترتيبا تصاعديا (من الأصغر الى الأكبر) ، كلما زاد الكمون ، كلما زادت قوة المؤكسد و قدرته على قبول الإلكترونات. يصل الفرق في الكمونات إلى 0.27 فولت على الأقل. عمليا ، نقوم باستخدام قاعدة جاما gamma.

فلنعتبر الثنائيتين Ox_1 / Red_1 و Ox_2 / Red_2 ، لكل منهما كمون نظامي E_1° و E_2° بالترتيب. المعادلة الاجمالية هي



• إذا كانت $E_1^\circ > E_2^\circ$ فهذا يعني أن Ox_1 هو مؤكسد أقوى من Ox_2 و بالتالي ينزاح التفاعل في الاتجاه 1 لأن Ox_1 ينجح في أخذ الإلكترونات من Ox_2 في المنافسة بين الثنائيتين.

علاوة على ذلك ، باستخدام ما يسمى بقاعدة جاما ، فإنه من الممكن التنبؤ باتجاه تفاعل الأكسدة والاختزال. عن طريق وضع الأزواج على مقياس حسب تناقص الكمون ، سيتفاعل أقوى مؤكسد (هنا Ox_1) مع أقوى مرجع (هنا Red_2) ، لإعطاء Ox_2 و Red_1 في النواتج.



• إذا كانت $E_1^\circ = E_2^\circ$ يكون النظام في حالة توازن ولا يوجد تطور للنظام.

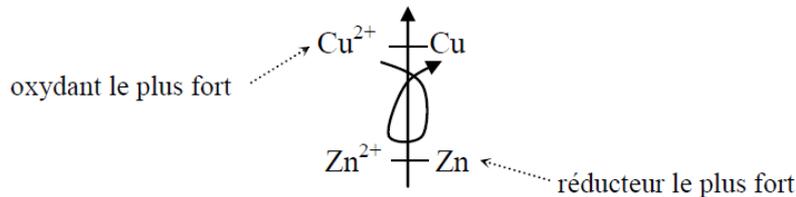
مثال :

• لدينا الثنائيتين التاليتين

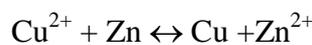


تصنيف أزواج الأكسدة والارجاع من خلال الكمونات عبر قاعدة جاما يجعل من الممكن توقع ما هو التفاعل المحتمل. الذي يمكن أن يحدث فقط بين أقوى مؤكسد لثنائية مع أقوى مرجع للثنائية الأخرى.

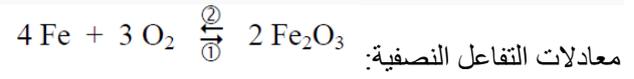
لذا :



وبالتالي ، يمكن فقط حدوث تفاعل بين Cu^{2+} و Zn



مثال : أكسدة الحديد بالأكسجين في الهواء لتكوين الهيماتيت (Fe_2O_3):



- d'oxydation : $4 \text{Fe} \rightleftharpoons 4 \text{Fe}^{3+} + 12 e^-$ $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$
- de réduction : $\text{O}_2 + 4 e^- + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,22 \text{ V}$

بما ان : $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$

فان التفاعل يتم في الاتجاه 2.